

대기환경측정과 정도관리 (I) - 원리와 방법론

Air Quality Measurements and QC/QA (I) - Principles and Methodology

백성옥* · 김기현¹⁾ · 허귀석²⁾

영남대학교 토목도시환경공학부, ¹⁾세종대학교 지구환경과학과

²⁾한국표준과학연구원 유기분석연구실

(2003년 7월 3일 접수, 2003년 11월 9일 채택)

Sung-Ok Baek*, Ki-Hyun Kim¹⁾ and Gwi-Seok Heo²⁾

Department of Environmental Engineering, Yeungnam University,

¹⁾*Department of Earth and Environmental Sciences, Sejong University*

²⁾*Korea Research Institute of Standards and Science*

(Received 3 July 2003, accepted 9 November 2003)

Abstract

With the increasing concern over the air quality degradation, there are growing demands to accurately and precisely measure air quality. In this article, the general principles and approaches were described to help aid proper evaluation of air quality. In order to introduce the basic approaches for conducting field/laboratory experiments and for interpreting experimental data sets, we explained all the common methodologies involved and provided some insights into the desirable protocols for air quality measurements.

Key words : Air quality, QC, QA, Measurement

1. 서 론

환경오염물질에 대한 측정은 일반대중이 노출되어 있는 환경조건을 파악함과 동시에 일반대중의 건강을 보전하기 위해 필요한 자료를 확보하는데 필수적인 요소이다. 환경분석자료들은 어떤 오염물질의 환경학적 순환(생성, 이동, 소멸)의 평가 및 어떤 화학물질의 농도측정과 같은 다양한 목적 하에서 수집되

고 있다. 이들 자료들은 궁극적으로 환경학적 위해성 평가 혹은 오염물질에 대한 제어나 규제를 목적으로 광범위하게 이용되게 된다. 이와 같이 분석된 자료의 적용범위나 농도결정 과정의 다양성으로 인하여, 분석과 관련된 정확도에 대한 요구 수준은 주어진 여건에 따라 다르게 요구될 수도 있다. 그러나 어느 경우라 하더라도 환경자료의 정확성은 그 사용목적에 따라 적절한 수준을 유지하여야 하며, 자료획득 과정과 함께 반드시 언급되어야 한다. 환경학적 측면에서 분석방법들에 대한 정도관리(quality control, QC) 및 정도보증(quality assurance, QA)의 중요성과 필요성

* Corresponding author

Tel : +82-(0)53-810-2544, E-mail : sobaek@yu.ac.kr

에 관한 인식은 최근 들어 국제적으로 QA에 대한 지침이나 기준 설정 또는 ISO의 인증시스템을 통해서 예증되는 것처럼 상당히 증가되고 있다(허귀석, 1998).

최근에 확인되는 분석화학 분야의 발전추세는 분석기법상 더욱 정밀하고 정확한 쪽으로 나아가고 있다. 그러나 분석기법의 발달에도 불구하고 서로 다른 분석장비의 기능과 이를 사용하는 개인의 능력, 그리고 첨단기술의 활용성 등은 실험실마다 큰 차이가 있다. 특히 대기오염물질의 농도 측정은 이들 물질에 노출되는 일반대중의 보건학적 영향평가와 환경관리 측면에서 매우 중요한 정보를 제공해 준다. 따라서 이들 자료의 신뢰성은 궁극적으로 보건학적 영향평가와 환경관리정책의 수립에 가장 기본적인 역할을 하게 된다. 최근 들어 주요 대기오염 인자로 간주되는 VOC 및 중금속과 같은 유해성 대기오염물질에 대한 농도를 정확하게 측정하고 자료의 불확실성을 검정·검색하는 정도관리(QC/QA)는 측정 그 자체에 못지 않게 중요하다고 할 수 있다(백성욱, 2000). 본 글에서는 먼저 대기질 측정에 있어서 필수적, 공통적으로 고려되어야 하는 정도관리와 정도보증의 중요성과 절차에 대한 일반사항에 대하여 고찰하고 총론적인 방향성을 제시하고자 하였다.

2. 대기시료 분석의 일반적 지침

2.1 대기시료의 특징

일반적으로 환경시료의 측정은 (1) 시료채취, (2) 시료의 전처리, (3) 혼합물의 분리, (4) 분리된 화합물의 검출, (5) 결과해석을 포함하는 5단계로 구분하는 것이 가능하다(USEPA, 1995). (1) 단계에서는 우선적으로 채취되는 시료가 측정대상 환경을 대표 할 수 있도록 하여야 한다. (2) 단계에는 시료 중 특정한 목적 성분을 쉽게 분리검출할 수 있도록 물리화학적 특성을 이용하여 시료를 정제하여야 한다. (3) 단계에는 복잡한 혼합시료로부터 목적성분을 구분 짓는 크로마토그래피와 같은 기법이 널리 사용되고 있다. (4) 단계인 검출에서는 분리된 물질의 정성·정량이 이루어진다. (5) 단계에서는 자료에 대한 통계처리와 종합적인 해석이 이루어진다.

환경시료의 측정에는 대상물질에 따라 분석단계별

조작이 서로 다르게 적용된다. 이러한 조작에 대하여, 이들 성분들은 각자의 물리화학적 성상에 따라 매우 다양한 특성을 나타내게 된다. 이처럼 환경시료가 표준물질이나 다른 순수시료와 구분되는 특징은 크게 세 가지 관점에서 요약할 수 있다(김만구, 1998).

첫 번째, 분석대상 시료에 내재된 목적 성분의 농도가 매우 낮은 수준으로 존재한다는 점이다. 따라서 환경시료 속의 목적성분은 분석기기의 검출한계를 극복하기 위하여, (흔히) 농축단계를 거쳐야 한다(실제로 환경시료 분석에는 많은 초고농축 장치들이 이용되고 있다). 그러나 복잡한 농축단계가 환경시료에 artifact를 생성시키는 요인으로 작용할 수 있다. 따라서 모든 분석과정에서 세심한 주의와 관찰 및 정도 관리의 중요성이 강조된다.

두 번째, 환경시료는 그 조성이 매우 복잡하여, 정확한 조성을 파악하기가 곤란한 경우가 대부분이다. 이러한 목적 성분들 이외 물질들의 공존현상은 분석과정에서 방해작용을 유도하므로, 결과적으로 양(또는 음)의 오차를 유발하기도 한다. 그러므로 복잡한 조성의 환경시료에서 특정성분을 분리해 내기 위해서는, 여러 가지 전처리 기술의 적용 또는 고 분해능 분리장치의 활용이 각각 또는 동시에 수반되는 경우가 많다. 이와 같은 이유에서 환경시료(특히 유기물질의 경우)의 분석에는 다양한 크로마토그래피 기술의 적용이 빈번하게 이루어지고 있다.

세 번째, 환경계에 존재하는 물질들은 대부분 동적인 평형상태를 유지하고 있다. 일단 환경계로부터 시료가 채취되면, 채취 직전의 환경조건에서 조성된 평형상태로부터 이탈하게 된다. 따라서 시간이 지날수록 원래 환경 상태로부터의 변질이 심화 된다. 그러므로 환경시료는 채취 후, 가능한 빠르게 분석되어야 한다. 이런 관점에서 현장에서 직접 분석을 할 수 있다면, 더욱 바람직할 것이다.

대기시료는 여타 환경시료(수질, 폐기물 시료)와는 달리, 대부분 기체상으로 존재하므로 상대적으로 정확한 시료채취가 용이하지 않다. 따라서, 동일한 물질이라고 해도, 환경시료에 함유된 화학물질을 분석하는 것은 표준물질을 분석하는 것보다 훨씬 더 어려운 작업이 될 때가 많다. 결국 환경시료에 대한 측정 분석결과의 평가에서 가장 중요한 요소는 (1) 시료의 채취와 분석과정에서 유발되는 임의적 오차나 변동

으로 인한 불확실성(재현성 혹은 정밀성이라고도 하며 흔히 변동계수나 신뢰구간 등으로 표현됨)과 (2) 분석 결과의 객관성을 증빙할 수 있는 정확성(어떤 분석대상물질의 참값에 대한 측정결과의 일치성)의 두 가지로 요약할 수 있다. 이 두 가지 요소들 중에서 상대적으로 정확성이 더 중요한 요소라고 할 수 있겠지만, 분석결과에서 임의적 오차로 인한 불확실성이 너무 커지면 그 자료들은 정성·정량적 결론을 도출하기 위한 정보로 활용하기에는 곤란하다. 따라서 측정분석결과에 대한 불확실도(혹은 자료의 정확성)에 대한 정량적 정보는 실험실간의 측정분석 결과의 상이함에 대한 소모적인 시비를 방지할 뿐만 아니라, 측정분석자료에 대한 신뢰성을 평가할 수 있는 잣대로 활용하는 것이 가능하다.

2.2 대기측정의 주요 과정

환경시료의 분석을 전문적으로 담당하는 과학자들은 실제로 환경시료를 정량적으로 채취하고 분석하는데 있어, 여러 가지 어려운 상황에 직면하게 된다. 이런 요인들로는 대략 다음과 같은 사항들이 있다. 첫 번째, 환경시료 중에는 분석이 곤란할 정도로 수많은 종류의 화학 물질들이 공존한다는 사실이다. 두 번째, 환경시료의 조성은 날씨, 계절, 시간 등과 같이 시료의 채취와 분석을 복잡하게 할 수 있는(조절 불가능한) 변수들의 영향에 직접적으로 노출되어 있다는 점이다(USEPA, 1996a). 이외에도 시료채취방법 및 분석방법에 내재된 결점, 분석 당사자의 전문지식 결여, 실험상의 실수와 같은 기술적인 문제점들이 복합적인 제한요인으로 작용하게 된다. 이처럼 많은 인자들의 복합적인 영향으로 인하여 환경계에 존재하는 미량성분들을 정확하게 측정한다는 것은 쉽지 않은 일이다. 그럼에도 불구하고 연구결과의 중요한 의미를 상실하지 않기 위해서는, 무엇보다도 측정된 결과의 정확성을 평가하고 자료에 내재된 불확실성의 크기를 정량적으로 파악하는 부분이 중요하다.

결국 자료의 신뢰성을 제고하기 위해서는 측정과정 전반에 걸쳐 모든 단계별로 불확실성을 최소화할 수 있도록 세심한 주의를 기울인 실험계획을 수립하는 것이 최선의 접근방식이라고 할 수 있다(Skoog *et al.*, 1992). 즉, (1) 시료채취, (2) 채취된 시료의 분석, (3) 교정 및 보정의 표준화, (3) 정도관리 및 정도보증(QC/QA), (4) 통계처리, (5) 자료의 문서화 등과

같은 구성 단계들이 단계별로 잘 설계되어 운용된다면, 산출 자료의 quality에 대한 타당성과 신뢰성을 확보하는데 용이할 것이다. 반대로, 만약 이 중 어느 일부 과정이 불충분하거나, 제대로 기능을 발휘하지 못하게 된다면, 수집된 자료의 질은 떨어지게 될 것이다. 따라서 이러한 실험계획의 수립에 있어서 시료의 채취와 분석과정은 각 단계별로 부분적 접근방식을 취하기 보다는 여러 단계로 구성된 일련의 총체적 시스템 방식으로 접근되어야 할 것이다(백성욱, 2000).

모든 측정은 사전에 측정목적이 충분히 고려된 실험계획이나 실험원칙에 바탕을 두어야 한다. 그런 계획이나 원칙은 합측적으로 측정과정의 모든 요소들을 반영하여야 한다. 만약 측정 목적에 부합되지 않는 불량한 자료가 얻어질 경우, 이를 근거로 도출된 결론은 결국 불완전하므로 그 의미를 상실하게 된다. 따라서 실험계획은 기본 가정, 즉 주어진 자료와 도출된 결론의 관계를 설명할 수 있도록 설계되어야 하고, 기본적인 측정과정에 대한 설명도 포함해야 한다. 측정계획은 외부적 요인에 의해 변경될 수도 있지만, 일단 실험에 앞서 확정되어야 한다.

실험실에서의 모든 측정분석은 궁극적으로 여러 유형의 의사결정을 위한 정성 및 정량적인 분석결과를 제공하는데 있다. 이런 관점에서 측정분석의 결과에 대한 신뢰성을 높이기 위해서는 무엇보다도 측정대상시료의 성상과 농도를 정확하게 제시할 수 있어야 한다. 정확하고 신뢰성 있는 측정분석자료를 산출하기 위해서는 시료채취 단계부터 분석과정 및 자료의 통계처리 등 측정과정 전반에 대한 정도관리(quality control) 및 정도평가(quality assessments)가 따라야 할 것이다. 궁극적으로는 이 두 과정을 총괄하여 자료의 신뢰성을 평가하는 정도보증(quality assurance)작업이 수행되어야 한다.

2.3 대기측정과 QC/QA의 중요성

실제 모든 측정분석방법에는 정량적인 한계와 오차를 포함하고 있으므로, 모든 측정분석결과에는 일정 수준의 불확실성(uncertainty)이 수반된다. 불확실성의 크기, 즉 불확실도는 일반적으로 측정결과를 측정분석 목적에 따른 요구조건(예를 들면, 허용오차한계)과 비교함으로써 그 정도(quality)를 평가할 수 있다. 이 때 측정결과에 일관성이 있고 불확실도가

작으면 일정수준이상의 정도를 가진다고 할 수 있다. 또한 측정자료의 정도는 측정분석의 재현성을 나타내는 정밀도(precision)와 참값에 접근하는 정도를 나타내는 정확도(accuracy)로 구분하여 평가할 수 있다. 환경측정분석과 연계된 정도관리(quality control)는 가장 기본적인 측정의 인자라고 할 수 있는 시료의 채취와 분석과정 전반에 대한 재현성을 유지하기 위하여 사용되는 모든 기법으로 정의할 수 있다. 한편, 정도평가(quality assessment)는 주로 측정 분석 과정에서 나타나는 분석결과의 정확도를 추정할 수 있는 방법들로 구성되며, 여기서 정확도란 자료의 임의적 오차와 관련된 정밀성과 구조적오차에 의한 편중성(bias)을 포괄적으로 의미한다. 이와 같이 측정분석결과가 가지고 있는 불확실도를 정량적으로 표현하고 기술 함으로서 측정분석의 정도목표를 만족하고 있는가를 입증하는 모든 평가과정을 정도보증(quality assurance)이라 한다(Taylor, 1987).

원만한 QC/QA수행을 위해서는 무엇보다도 측정 분석기관 혹은 측정분석결과의 정도를 향상시킴과 동시에 불확실도를 정량적으로 기술할 수 있는 방법론이 마련되어 있어야 한다. QA의 두 가지 주된 과정 중 정도관리(QC)의 주요 목적은 다음과 같이 정의할 수 있다. 1차적으로 측정결과에 대한 통계적 고찰을 통하여 재현성을 평가하고, 2차적으로 설정된 목표치가 달성될 수 있도록 각 요인들을 조절하는데 있다. 이를 통해 대표성 있는 측정분석 자료를 얻도록 함에 있다. 반면에 정도평가는 이미 산출된 측정 분석 자료의 정확도를 검토하기 위한 단계이므로 실험수행 이전 단계에서 미지시료에 대한 충분한 예측 평가는 본질적으로 불가능하다. 그러나 미지시료의 분석결과를 기지의 표준물질의 결과와 비교함으로써 분석방법의 성능을 간접적으로 평가할 수 있으므로 정도보증에서는 통계적 기법이 중요한 역할을 한다.

3. QC/QA를 위한 자료평가척도

아직도 QC/QA에 적용되는 많은 용어들이 혼용되거나 그 정의가 명확하게 사용되지 못하는 경우가 많다. 이러한 문제점들을 개선하기 위해 최근 들어 환경분석분야에서는 환경자료의 수용가능성 및 유용성의 정도를 평가하기 위해 자료질 평가척도(data

quality indicators, DQIs)라는 개념이 도입되고 있다(US EPA, 1996). 여기에 이용되는 주요 척도에는 정밀도(precision), 정확도(accuracy), 편중성(bias), 대표성(representativeness), 유사성(comparability), 완전성(completeness) 등을 우선적으로 고려할 수 있다. 이외에도 민감도(sensitivity), 회수율(recovery), 검출한계(limit of detection), 검증보고한계(certified reporting limit), 재현성(repeatability) 및 재생성(reproducibility) 등이 고려되어야 한다. 이 중 주요 5가지의 척도는 영단어의 머리글자를 따서 PARCC로 표현하고 있다. 그런데, 여기에서 일부 분석자들의 경우, 편중성과 정확도를 같은 의미로 사용하고 있기 때문에, A는 정확도(accuracy)로서 PBPC의 B(편중성 bias의 첫 글자)를 대신하여 사용하기도 한다. 본 절에서는 위의 여러 지표항목 중 중요성이 큰 6개 항목에 대해 각각의 정의와 활용방법에 대해 설명하고자 하였다(Fogg and Sleeley, 1984).

3.1 정밀도(Precision)

정밀도는 유사한 조건 하에서 같은 시료(혹은 특성)를 중복 측정함으로써 그 결과치 간의 일치성을 판단하는 데 유용한 정보를 제공한다. 그 일치성은 측정자료의 범위 또는 표준편차로 표현할 수 있다. 또한 측정값의 평균에 대한 표준편차의 비율의 형식으로 제시하기도 한다. 예를 들어 이중 반복실험인 경우, 상대범위(relative range) 또는 상대표준편차(relative standard deviation, RSD)로 표현하기도 한다. 분석과정에 있어서, 정밀도는 동일한 실험실내 혹은 복수의 실험실간 정밀도를 구분하여 기술되기도 한다. 실험실내(intralaboratory)의 정밀도는 한 실험실에서 동일 시료에 대해 동일한 방법으로 반복 측정할 때 기대되는 일치성을 추정하게 된다. 실험실간(interlaboratory)의 정밀도는 두 개 이상의 실험실에서 동일한 방법으로 동일하거나 유사한 시료들을 분석할 때 기대되는 측정결과의 일치성을 말한다. 실험실내 정밀도는 보다 많이 알려져 있고 또한 보고되고 있으나, 가능한 한 실험실간 및 실험실내에서 구할 수 있는 두 종류의 정밀도에 대한 평가는 자료의 질을 제고하기 위해 권장되어야 할 사안이다. 정밀성의 제고를 위해서는 현장시료의 경우, 가급적 현장에서 미리 세분하여 (1) 향후 분석과정의 변동성과 함께 (2) 시료의 취급, 운송 및 저장과정의 변동성을 동

시에 분리 평가할 수 있게 개별적으로 다루어져야 한다. 채취된 시료가 동일한 기관 혹은 실험실에서 수집되고 분석되면, 시료의 획득, 취급, 수송, 저장, 추출, 분석 등과 관련된 실험실내 정밀성 부분의 정보는 얻을 수 있다. 두 개의 시료가 측정과정의 단계를 같이 밟을 경우, 단계적인 정밀성의 변동을 추정할 수 있다. 만약 이들이 독립적으로 분리되어 다른 시간, 다른 사람에 의해 다른 분석기를 이용하여 분석된다면 장기적인 정밀성을 추정하는 것도 가능하다.

3.2 편중성 (Bias)

편중성은 어떤 한 방향으로 오차를 초래하는 측정과정상 가변적으로 나타나거나 모든 시스템상의 왜곡정도 (distortion)를 말한다. 환경시료의 측정에서 편중성의 평가는 사람, 장비, spiking하는 물질, 참조물질을 측정 시스템의 보정에 사용하는 것 등과는 분리시켜, 가능한 한 독립적으로 평가할 수 있다. 가급적이면 편중성에 대한 평가는 참조물질 보다 spike된 시료의 분석을 기준으로 수행되어야 하는데, 이것은 회수율에 대한 원 시료의 조성이 미치는 영향을 제거하기 위해서이다. 이 때 spike하는 양은 기대되는 시료의 농도범위를 포함할 수 있도록 하여, 각각 다른 농도수준별로 첨가해야 한다. 간혹 다성분 분석방법에서 편중성의 평가는 복합 분석물질의 간섭작용으로 인해 어렵게 되기도 한다. 이런 경우에는 거의 시료 중에 함유된 분석대상물에 거의 영향을 받지 않는 물질을 저 농도로 spiking하면 된다. 다성분 가스크로마토그래피 (GC/MS)의 경우에는 비록 이상적인 방법은 아니지만, spike한 surrogate 화합물질을 사용하면 편중성의 평가를 위한 하나의 적절한 방법이 될 수 있다.

편중성 평가를 위해 가장 많이 사용하고 있는 방법 중의 하나는 참값에 대한 선형 회귀식을 사용하는 방법이다. 즉 spike된 특정된 시료에 대하여 다음과 같은 접근방법을 이용할 수 있다. 표준물질에 대한 참조값 (T)과 표준물질의 분석자료 세트에 대한 평균값 (X_m)사이의 편중성 (B)는 $B = X_m - T$ 로 추정할 수 있다. 편중성의 다른 추정방법은 퍼센트 편중성으로서 $B(\%) = 100(X_m - T)/T$ 로 정의된다. 편중성은 회수율 (P)로서도 표현할 수 있는데 여기서 P는 $P(\%) = 100(A - B)/T$ 로 정의된다. 이 때 A는 spike한 시료로부터 분석된 결과치이고, B는 spike하지 않은 시료

의 분석결과치이다. 한편, 편중성 %과 회수율 %과의 관계는 $B = P - 100$ 과 같으며, 만약 편중성을 평가하기 위해 spike한 시료 대신에 참조물질이 분석된다면, 회수율 %는 위의 식에서 B를 영 (0)으로 두면 계산할 수 있다.

3.3 정확도 (Accuracy)

정확도는 다수의 측정값에 대한 평균치를 이용하여 각 측정값이 실제 참값과 얼마 만큼 근접하는가의 여부를 평가하는 하나의 척도이다. 정확도는 시료 채취 과정과 분석과정에서 기인될 수 있는 구조적 오차 (편중성)와 임의적 오차 (정밀성)를 모두 포함하는 개념으로 사용된다. 정확도는 기지의 농도를 가진 참조물질을 분석하거나 오염물질의 농도 또는 양을 알고 있는 물질을 첨가한 시료를 재분석함으로써 추정할 수 있다. 정확도는 보통 회수율 (P) 또는 편중성 $(P - 100)$ 으로 표현되기도 한다. 정확도의 결정에는 항상 변동성의 영향을 포함하고 있다. 따라서 정확도는 편중성과 정밀성의 조합으로 사용된다. 이러한 조합은 통계적으로 평균오차제곱 (mean square error, MSE)으로 알려져 있다. MSE는 각 측정치나 추정치에 대한 총괄적인 자료질의 정량적인 용어이다. 자료가 정확하게 되려면, 먼저 정밀성이 높아야 하며 동시에 편중성이 적어야 한다. 예를 들면 양궁의 표적을 이용할 때, 정확해야 한다는 것은 쏜 화살이 평균적으로 표적의 중앙에 집중되어야 한다. MSE는 변동의 합 + 편중성의 제곱으로 표현할 수 있다 (편중성은 편중의 정도가 음혹은 양이 되는 것을 없애기 위해 제곱을 한다). 흔히 편중성 자체를 전부 정량화하는 것은 불가능하다. 그러나 잠재적인 편중성의 크기를 정량화하기 위해 MSE는 보조자료와 비교하는데 있어 매우 중요하게 다루어진다.

정확도의 계산에 있어서 대부분의 경우 적절한 표준시료의 부재 등으로 인하여 측정대상물질의 알려진 참값 또는 참조분석법 (reference method)이 존재하지 않는 것이 보통이다. 따라서 총체적인 정확도는 보통 알려져 있지 않거나 알 수가 없다. 그러나 측정과정에서 간접적인 방식을 활용하여 정확도를 개략적으로 평가하는 것이 가능하다. 예를 들어, 분석 대상물질의 화학적 특성이 뚜렷한 경우, 실험 정확도는 실험실 surrogate spikes와 matrix spikes를 사용함으로써 정확도를 평가할 수 있다. 그러나 TSP와 PM_{10}

같은 분진 농도를 측정할 경우, 표준물질이 없기 때문에 정확도의 결정은 채취유량의 정확성에 국한되어 적용할 수 밖에 없다.

3. 4 유사성 (Comparability)

유사성은 일반분석 및 내삽법에 대해 두 자료의 세트가 기여할 수 있는 신뢰도를 표현하는 하나의 정성적 용어이다. 유사성 개념을 적용하면 두 자료의 세트가 변수의 그룹이나 특정변수의 측정에서 양 자료간에 결과치가 거의 대등하다고 고려할 수 있는지 여부를 평가할 수 있다. 실험실에서 수행되는 분석에서, 유사성의 개념은 비교방법의 형태, 보유시간, 안정성문제, 분석의 정량화에 대한 전반적인 관점에 초점을 두어야 한다. 이와 같이 두 자료 세트간에 유사성을 비교하기 위해서는 다음과 같은 여러 가지 유형의 기준이 동시에 적용되어야 한다.

- 두 자료 세트는 동일한 측정대상물질 (혹은 특성)을 가지고 있어야 한다.
- 선정된 시료에 대한 시료채취 방법론은 유사해야 한다.
- 각 변수에 사용하는 단위는 단일 단위로 변환할 수 있도록 측정되어야 한다.
- 어떤 물질(특성)을 측정하는 시간은 두 자료에 대해 유사하게 적용되어야 한다.
- 두 세트의 자료수집에 사용된 측정장치는 유사한 검출수준을 가지고 있어야 한다.
- 두 세트의 자료 중에서 어떤 관측된 값을 제외시키는 규칙은 유사해야 한다.
- 자료 세트 내에 포함된 시료들은 동일한 방법으로 선정되어야 한다.
- 두 자료세트에서 관측된 수는 같은 차수를 갖거나 크기가 같아야 한다.

이러한 특성들은 최종 자료의 이용목적과 방법에 따라 그 중요성이 변할 수 있다. 이러한 기준에서 두 자료세트가 가까워질수록, 자료의 비교는 보다 적절하게 이루어지게 된다. 이러한 비교 특성들 사이에서 큰 차이를 나타내는 것이라도, 자료로부터 결정을 어떻게 내리느냐에 따라서 덜 중요하게 될 수도 있다.

3. 5 완전성 (Completeness)

완전성은 어떤 측정시스템으로부터 얻어진 타당한 자료의 양을 측정하는 것으로써, 계획에 따라 채취되

었던 자료 중에 타당한 자료의 수를 %로 표현한다. 완전성은 대표성을 의미하는 것은 아니다. 즉, 조사대상 시료집단에서 오염물질의 분포 혹은 실제농도를 반영하기 위해 얼마나 근접하게 측정되었는가를 설명하는 것은 아니다. 어떤 프로젝트에서 100% 자료의 완전성(예를 들면 계획한대로 실제적으로 모든 시료가 채취되었고, 타당한 것으로 나타남)을 얻을 수 있었다 하더라도 이 결과가 반드시 오염물질 농도의 대표성을 의미하는 것은 아닐 수도 있다.

3. 6 검출한계 (Limit of Detection)

분석방법에 대한 검출한계는 분석기기의 noise로부터 구분될 수 있는 동시에 기기에 의해 관측할 수 있는 분석물질의 최소 값 혹은 최소 농도를 의미한다. 여러 가지 다른 관점에서 또는 다른 용어로도 검출한계를 정의할 수 있다.

3. 6. 1 기기검출한계 (Instrument Detection Limit, IDL)의 추정

기기 검출한계 (IDL)는 분석기기가 검출할 수 있는 분석물질의 최소농도로 정의한다. 이 검출한계는 분석기기가 가지는 배경 noise와 분석대상물의 감응 피크에 의해 결정되는 농도의 통계적인 차이를 표현하는 것이다. IDL은 공시료에 분석대상 물질을 첨가시키고 7번 이상 반복 측정함으로써 표준편차를 계산하고 IDL을 산출하게 된다. 95% 또는 99% 신뢰수준에서 IDL 계산은 다음과 같다.

$$IDL = t_{(n-1, 0.01)} \times S$$

여기서 $t_{(n-1, 0.01)}$ 은 자유도 (n-1)과 유의수준 0.01에 대하여 one-side Student's t-분포에 적용하는 값이다 (Wapole and Myers, 1993). S는 표준편차를 의미한다. IDL은 분석기법이나 분석기기에 대한 절대적인 민감도를 뜻하게 된다 (USEPA, 1994).

3. 6. 2 방법검출한계 (Method Detection Limit, MDL)의 추정

방법론적 검출한계 (MDL)은 어떤 분석방법을 이용하여 대기시료는 물론 모든 적절한 유형의 용매에 포함된 분석물질을 신뢰성있게 검출할 수 최저농도를 의미한다. 이 검출한계는 시료의 전처리와 추출 등을 포함하여 완전히 하나의 방법을 적용하였을 경우 공시험 결과와 측정가능한 최소농도와의 통계적

인 차이를 파악하는 것이다. MDL은 특정 신뢰구간에 대해서 7번 이상 반복 측정한 결과를 바탕으로 추정한다.

$$MDL = t_{(n-1, 0.01)} \times S$$

여기서 $t_{(n-1, 0.01)}$ 은 자유도 (n-1)과 유의수준 0.01에 대하여 one-side Students't-분포에 적용하는 값이다. S는 표준편차를 의미한다. 앞서 언급한 IDL은 분석기법이나 분석기기에 대한 절대적인 민감도를 뜻하게 된다. 이에 반해, MDL은 시료 또는 spike된 시료의 분석을 통해 시료 모체(matrix)에 대해 분석 과정 전반에 걸쳐 경험적으로 평가된다. 따라서 시료 분석에 적용된 특정 방법론에 내재된 총괄적인 검출 한계가 된다(USEPA, 1994; USATHAMA, 1990).

3. 6. 3 현장 공시료에 기초한 검출한계의 추정

LOD는 분석대상물질에 대해 양성적인 감응을 보이는 현장 공시료(field blank)를 반복적으로 분석하여 추정하는 방식에 해당한다. 이에 대한 계산은 다음과 같다(ACS, 1980).

$$LOD = C_b + t_{(n-1, 0.01)} \times S$$

여기서 C_b 는 현장공시료에 대한 평균치, S는 7번 이상의 반복검출을 통한 표준편차이며, $t_{(n-1, 0.01)}$ 은 자유도 (n-1), 유의수준 0.01에 대해 one-side Students't-분포에 해당되는 값이다. 보통 $t_{(n-1, 0.01)}$ 의 값은 3 정도가 이용된다.

$$LOD = C_b + 3.0 \times S$$

4. 측정자료의 QC/QA 평가 방법

모든 환경분석학적 측정치에는 완전히 제거할 수 없는 불확실성이 내재되어 있다. 따라서 세밀한 관측을 통해 불확실성의 성격과 크기를 파악하면 이를 유발하는 주요 변수들을 조절하여 불확실성의 허용 한계를 줄이는 것이 가능하다. 이러한 측정 자체의 오차 외에도 시료들 간의 물리적 혹은 화학적 영향이나 간섭으로 인해, 우리가 인식하지 못하는 사이에 오차가 부가될 수 있다. 대부분의 경우 측정값의 절대 참값을 구하기는 쉽지 않다. 단지 참값은 다른 표준물질과의 비교에 의해서 산출될 수 있으며, 이 때 원하는 참값에 대한 판단 근거는 반드시 정립되어야

한다. 측정장치에서의 오차발생 역시 피할 수는 없다. 그러나 비록 측정치에 내재된 불확실성을 완전히 제거할 수는 없지만, 참값의 예상치나 측정오차의 범위를 신뢰성 있게 추정할 수는 있어야 한다. 이 절에서는 먼저 대기시료 측정 시에 유발되는 구조적 오차와 임의적 오차의 평가와 제어방법을 우선적으로 고려하였다. 이를 바탕으로 시료채취와 분석에 있어서 QC/QA의 수행과 자료의 신뢰성을 검토하기 위한 기본적인 원리와 방법을 소개하고자 하였다.

4. 1 QC/QA의 개념과 원리

일반적으로 정도보증(또는 정도확인)이란 의미를 전달하기 위해 사용되는 QA는 실험실의 강령(laboratory policy), 표준조작수순(standard operation procedure: SOP), 정도관리(QC) 등의 개념을 포괄하는 의미로 인식된다. QA를 구성하는 이러한 3가지 요인은 다음과 같은 관점에서 구분이 가능하다. 먼저 앞의 두 가지-실험실의 강령이나 표준실험방법 등을 정의하고 수행하는 부분들은 실질적으로 분석을 수행하는 절차나 과정 등을 체계적으로 규정하고 정의하는 부분이라고 볼 수 있다. 반면 QC 부분은 이러한 절차나 과정이 제대로 수행되었는가의 여부를 증명 또는 입증하는 부분이라고 할 수 있다. 따라서 이러한 절차나 과정 등이 모두 QA프로그램의 세부적인 과정이나 단계로 수행될 때, 가장 이상적인 품질의 자료를 확보하는 것이 가능하다고 할 수 있다.

QA프로그램의 목적을 보다 현실적으로 접목하기 위하여, 다음과 같이 QC프로그램의 수행이 이루어지는 것이 중요하다. 1차적으로 분석과정에서 발생하는 구조적 오차를 감지하고, 2차적으로 그러한 오차의 재발을 방지함으로써, 그 다음 단계의 분석에서 정확도와 정밀도를 확신하기 위한 체계적인 접근 방식이다(USEPA, 1998). 분석결과의 정확도와 정밀도의 향상에 대한 신뢰도의 평가는 구조적 오차의 원인을 파악하는 것에서부터 출발한다. 정밀도는 시료채취단계나 분석단계에 내재되어 있는 임의적 오차에 의해서 좌우된다. 따라서 어떤 분석결과를 채택하기 위해서는 모든 단계가 정밀해야 할 뿐만 아니라, 편기(bias)가 없어야 한다. QC계획은 반드시 전체분석 과정에 대한 관리 뿐만 아니라 기기에 대한 관리도 수반하여야 한다. 여기서 자료의 질(quality)은 반드시 측정되어야 할 특성이라는 개념에서 정의되며, con-

tol은 구조적 혹은 임의적 변동을 유발하는 원인을 제어할 목적으로 사용된다. 따라서 QC의 기본적인 개념은 다음과 같은 사항들을 포함하고 있다(ACS, 1980).

- 정확성을 얻기 위한 보정(calibration)
- 정밀한계를 평가하기 위한 반복분석(replication)
- 정확성을 확인하기 위한 정량적인 검증 시험간의 상관성

따라서 QC계획의 평가는 다음과 같은 다양한 매개변수의 평가를 요구한다.

- 분석장치와 분석 기기
- 분석자의 숙련도
- 분석결과와 예상되는 범위
- 분석방법의 정밀성
- 오차의 경향을 파악하기 위한 정도관리차트
- 실험실에서 시료의 보전과 관리에 관한 절차와 기록

한편, QC에 의해서 직접적으로 영향을 받는 조작 단계는 아래와 같다.

- 시료채취기술
- 시료의 보전(시료의 구분, 운반 및 저장상태, 시료의 오염, 시료의 손실)
- 분취단계 및 회석단계(필요할 경우)
- 물리적 혹은 화학적 농축, 분리, 정제과정
- 기기조작 및 자료획득 과정

4. 2 통계적 QC방법

한 실험실에서의 분석작업이 고도의 일관성을 유지하여 이루어진다면, 분석결과와 변동은 임의적인 것으로 간주할 수 있다. 따라서 이들 자료의 변동양상은 통계적으로도 예측할 수 있다. 통계적 QC방법은 분석결과와 변동을 분석하여 우연한(random)원인으로부터 구조적인(systematic)원인을 발췌하고 분리하는 것을 가능하게 해 준다. 또한 자료의 불확실성은 직접 QC프로그램에 적용이 가능한 기존의 통계적 확률분포에 의해서 정량 될 수 있다. 예를 들면 분석자료에서 구조적인 변동(systematic variation)이 없다고 판단되면, 필요한 자료에 대해서는 일반적인 통계분석 기법(회귀분석, t-test, F-test, ANOVA 등)이 적용될 수 있다. 이와 같이 통계적 QC방법론은 기본적으로 확률법칙을 분석과정 전반을 하나의 시스템으로 보고 적용하는 것을 의미한다. 따라서 한

실험실 내에서 통계적 자료관리가 적절히 수행되고 있을 때에는 산출된 분석결과가 반드시 정확하지 않다고 하더라도 어느 정도의 정밀성은 평가할 수 있다. 이와 같이 통계적 QC방법론은 주어진 측정분석 절차가 통계적 제어 상태에 있을 경우나 시료채취, 기기사용, 전반적인 분석과정을 포함하는 지속적인 QC수행을 통하여 분석방법의 타당성을 확증할 수 있을 때 불확실성을 가장 효과적으로 억제할 수 있다.

실험실에서 어떤 분석방법이 통계적 자료관리 체제 하에 놓이게 된다고 하자. 그러면 분석대상 성분이나 방해물질에 대하여(비교적 안정하고 균질한 상태의) 적절한 참조물질을 분석한 결과를 이용하여 자료관리차트를 마련하여야 한다. 이러한 자료관리차트는 분석방법의 결과를 실시간에 해석하는 방법(예, Shewhart-chart)이나 분석방법에서 발생할 수 있는 변동을 추적할 수 있는 방법(예, Cusum-chart)의 도해적 방법을 제공하기 때문에 분석결과와 재현성이나 일정시간 혹은 다른 분석자에 의한 분석방법의 정밀성 평가에 매우 유용하게 사용될 수 있다. 분석대상물질의 농도를 미리 알고 있는 SRM 혹은 CRM과 같은 참조물질의 사용은 정확성을 평가하는데 큰 도움을 줄 수 있다. 이들 QC목적의 시료 조성은 미지의 시료성분과 일치해야 하며 이때 일치성이란 분석대상물질을 방해하거나 간섭하는 각 성분의 조성을 모두 포함하여야 한다는 것을 의미한다. 그러나 현실적으로 미지의 시료와 일치하는 제어시료를 확보한다는 것은 매우 어려우므로 표준참조물질을 이용한 재현성 혹은 정확성의 평가가 QC/QA차원에서 항상 충분한 조건이라고 볼 수는 없다.

4. 3 정도관리(QC)차트

분석기기 혹은 장치의 상태변화는 분석과정과 절차의 특성상 불가피하다. 그러나 만약 그러한 과정과 절차가 충분히 짧거나 그 변동경향이 안정적이면, 그 절차나 과정은 통계적인 제어상태 하에 있다고 간주할 수 있다. 통계적인 관점에서 보면 이러한 경향을 벗어나는 자료들은 그 자체로 변동요인을 파악할 수 있는 단서를 함축하고 있다. 이러한 측면에서 QC 차트는 안정된 변동경향으로부터 여러 가지 구조적 원인을 분리할 수 있는 수단을 제공해 준다. QC 차트는 원래 대량 제조공정에서 지속적으로 발견되는 편

기(bias)가 있는지 관찰하기 위해서 품질관리 측면에서 개발된 통계적 개념으로서, Shewhart 차트는 가장 일반적으로 이용되는 통계적 분석방법 중의 하나이다. 이 차트는 모든 자료의 변동을 평균이나 혹은 전체 자료에서 임의로 결정된 소규모의 자료에서 얻은 예상 변동성과 함께 비교하는 분석과정이나 절차를 검정한 정보를 그래프로 나타내는 방식에 해당한다.

QC 차트를 이용하는 방법에는 몇 가지의 가정이 전제되어 있다. 그 중 가장 중요한 가정은 변동이 존재할 것이라는 것이다. 그 자체로 완벽한 분석절차는 존재하지 않으며, 주변환경에 영향을 전혀 받지 않고 분석한다고 하여도 늘 동일한 결과를 제공하는 것은 실질적으로 불가능하다. 또한 분석측정 기기는 항상 만족할만한 수준으로 제어되지 않으며, 분석을 수행하는 사람 역시 항상 오차 없이 작업을 수행한다는 것이 쉽지 않다. 분석과정에서 나타나는 변동의 발생원인은 매우 다양하나 대체로 요약하면 (i) 분석수행자의 차이, (ii) 분석기기의 차이, (iii) 실험재료의 차이, (iv) 시간의 흐름에 따른 이들 항목의 변화(경시변화) 등을 들 수 있다.

5. 측정오차의 종류와 제어방법

모든 측정과 분석방법은 오차를 유발한다. 측정에 관련되어 나타나는 실험오차는 구조적 오차(systematic error)와 임의적 오차(random error)로 구분된다. 임의적 오차는 분석자료에서 예측할 수 없는 임의적인 기복을 보이며 재현성(혹은 정밀성)과 관련되는 반면, 구조적 오차는 일정하게 반복되며 정확성과 관련된다. 본 절에서는 이들 오차의 발생원인과 제어방법을 소개하고자 한다.

5.1 구조적 오차의 발생원인과 제어방법

참값과의 차이를 표현하기 위해 사용되는 determinate 오차, assignable 오차, 그리고 systematic 오차는 모두 동일한 용어이다. 이와 같은 구조적 오차는 비록 분석이 정밀하게 수행된다고 하더라도 부적절한 표준용액의 사용, 부정확한 부피측정, 부정확하게 교정된 기기를 사용함으로써 발생할 수 있다. 분석절차상에 어쩔 수 없이 내재된 방법론적 오류는 가장 심각하면서도 교정하기 힘든 오차 발생 원인이다. 분

석담당자에 의해 발생 가능한 오차의 원인은 지속적인 부주의나 분석방법에 대한 미숙, 측정자의 편견, 오염되거나 부적절한 시약의 사용, 그리고 대표성 없는 시료의 채취, 그리고 확실하게 교정되지 않은 표준물질이나 기기의 사용 등을 들 수 있다.

5.1.1 구조적 오차의 유형

구조적 오차에는 두 가지 유형이 있다. 하나는 부가적(additive)인 오차로서 이러한 유형의 오차는 시료에서 관찰되는 구성 성분의 양에 상관없이 평균 오차가 일정한 값을 가질 때 발생한다. 이 경우 이론값과 분석된 값에 대하여 회귀분석을 하면, 절편은 0이 아닌 다른 값을 가지게 된다. 또 다른 유형은 비례적(proportional)인 오차로서 이 오차의 크기는 시료 중에 존재하는 구성성분의 양에 따라 다르게 나타난다. 이러한 경우, 이론값에 대한 분석된 값의 회귀에서 절편은 원점을 통과하지 않을 뿐만 아니라 회귀식의 모양이 비직선형 또는 곡선형을 나타내며 기울기도 1.0과는 다른 값을 갖게 된다.

5.1.2 회수율 측정

기지물질을 spike한 시료로부터의 회수율 측정시험을 통하여 구조적 오차의 유무를 파악할 수도 있다. 이 기술은 어떤 주어진 시료에 대한 특정 분석방법의 적용가능성을 평가하는데 유용할 뿐만 아니라, 자료의 QC에서도 매우 유용한 정보를 제공해 준다. 회수율 평가실험은 공시료, 중복 채취된 현장시료, 일정수준의 알고 있는 양을 주입한 spiked 시료 등에 적용할 수 있다. 이 때 구하고자 하는 분석대상물질은 반드시 분석상의 검출한계 범위를 초과하는 양이 주입되어야 한다. 어떤 분석방법에서 대상물질의 회수율은 아주 높거나 아주 낮을 수도 있다. 그리고 이러한 회수율은 오차를 줄임으로 100%에 근접할 수도 있으며 정량범위의 상한에 근접할 수도 있다. 상대적으로 허용오차 수준이 큰 복잡한 분석절차를 따르는 미량성분 분석의 경우, 검출한계 부근의 저농도 시료들에 대해서는 회수율이 낮게 나타날 수 있다. 그러나 회수율이 지나치게 낮은 방법은 분석과정에서 시료손실이 과도하다거나 방법자체에 대한 기술적인 타당성에 문제로부터 야기될 수 있다.

5.1.3 정도관리(QC)차트의 이용

정도관리(QC)차트를 이용하면 오차의 경향과 변

화를 파악할 수 있어 구조적 오차를 평가할 수 있다. 농도를 미리 알고 있는 표준물질을 주입한 시료로부터 표준편차를 계산하여 분석대상물질의 오차허용한계(보통 표준편차×3)를 추정할 수 있다. 따라서 이 범위를 초과하는 경우 구조적 오차가 있다고 판단하게 된다. QC차트는 spike될 수 없는 시료나 회수를 측정이 불가능한 시료에 대해서도 적용할 수 있다. 이 때 참조 값으로는 표준시료 혹은 유사시료에 대한 반복측정을 통해 얻어진 평균 값을 이용한다.

5.1.4 표준참조물질의 이용

만약 분석결과를 도출하는 전 과정을 추적할 수 있다면, 분석결과는 QC측면에서 매우 우수한 것으로 간주될 수 있다. 정의에 의하면, 측정자료의 추적가능성은 측정과정에 기본적인 분석장치 그리고 이에 연계된 일련의 보정 단계에 달려있다. 대부분의 화학분석에서 시료는 추출·용해과정이나 소성과정 등에 의해서 물리적으로 파괴되기 마련이다. 그러므로 일련의 보정 단계는 상호간에 단절되게 된다. 따라서 총체적인 추적가능성의 여부는 시료 처리과정에서 손실이나 인위적 오염이 얼마나 심각한가의 여부에 달려있다. 추적가능성을 보장하기 위해 실험실에서 해야 할 가장 간단한 방법은 신뢰할 만한 절차를 거쳐, 순도(혹은 농도)가 검증된 참조물질(CRM)을 사용하여 분석과정에 대한 타당성을 확인하는 것이다. 한 실험실에서 자체적인 분석절차를 거쳐 표준물질을 분석한 후, 그 분석결과가 검증된 값(certified value)과 다르다면 분석과정에 어떠한 형태의 오차가 내재되어 있음을 의미하며 그 오차의 근원은 반드시 밝혀져야 한다. 미지의 시료에서 얻은 정확성에 대한 결론은 항상 보존성을 가진다. 즉 CRM에 대해 잘못된 분석결과를 얻었다면, 미지의 시료에 대해서도 적절하게 다루어지지 않았음을 의미한다. 따라서 훌륭한 QA를 위해서는 CRM을 가능한 한 많이 이용하는 것이 바람직하다. 이와 같이 SRM 혹은 CRM의 활용은 아래와 같은 목적에 적합한 특징을 가지고 있다.

- 어떤 실험실에서 얻은 분석결과와 정확성 검증
- 분석방법의 운영상태를 감시
- 시료성분들과 유사한 보정물질(calibrant)을 필요로 하는 분석기기의 보정(예, XRF, XRD 등)
- 서로 다른 분석방법들 사이의 호환성 혹은 동등성

평가

- 공식된 표준방법(예로서 ISO 등)의 적용 후 발생할 수 있는 오차의 원인 분석

5.1.5 내부표준물질의 이용

내부표준물질을 사용하면 기기 내의 전기적 혹은 기계적 변동을 감지할 수 있다. 내부표준물질 방법은 기지 량의 표준물질을 일반 현장시료의 분석조건과 동일한 상태에서 분석기기로 주입하는 것을 말한다. 분석대상물질의 농도는 내부표준물질의 기기 감응도와 측정 대상물질의 감응도의 비를 이용하여 계산할 수 있다. 분석조건은 내부표준물질과 분석대상물질에 동일하게 영향을 주게되므로 어떤 변화에 대해서도 대처가 가능하다. 일반적으로 내부표준물질은 분석성분과 화학적 조성이 유사하고, 예측되는 시료의 농도와 유사한 수준을 가져야 하며, 분석대상물질의 검출에 영향을 주지 않는 순수한 물질이어야 한다.

5.1.6 방해요인의 점검

측정분석에 있어서 방해 혹은 간섭이라는 용어는 분석대상물질이 아닌 다른 이물질 혹은 분석기기 내부물질과의 반응 등으로 야기되는 오차를 의미한다. 신뢰성 있는 분석절차는 이러한 간섭이나 방해요인을 반드시 예측하고 최소화하여야 한다. 소량으로 분취된 시료는 희석을 통하여 간섭을 발생시키는 요소의 영향을 제거하거나 억제시킬 수 있다. 이 때 분석대상물질의 농도 역시 감소될 수 있으므로 검출 제한계 이상의 농도를 유지하도록 주의할 기울여야 한다. 어떤 경우에는 간섭의 크기를 회수율 평가를 통해 파악할 수도 있다. 기지의 량이 spike된 시료에 대한 실험결과, 회수율이 100% 이상이면 양의 간섭이, 회수율이 100% 이하이면 음의 간섭이 있다고 할 수 있다.

5.1.7 서로 다른 방법에 의한 분석결과 비교

Shewhart-chart의 사용은 어떤 분석방법이 아직 관리체제하에 있는지의 유무를 추적할 수 있도록 한다. 그러나 Shewhart-chart를 사용한다고 해도, 어떤 실험실에 소개된 방법이 적용되는 순간부터 존재해 온 구조적 오차를 추적할 수는 없다. 이 경우에는 분석결과를 다른 독립적인 방법으로 검증해야 한다. 모든 방법은 각 방법들간의 독특한 오차의 근원을 가지고 있다. 만약 독립적인 분석방법의 결과들이 잘

일치한다면, 그 자료들은 부적절한 추출 등과 같은 구조적인 특성(systematic nature)의 영향을 받았을 가능성은 거의 없다. 이러한 결론은 분석 방법들이 서로 다른데도 불구하고 분석의 결과가 전반적으로 일치할 경우, 더욱 더 의미를 가진다고 볼 수 있다.

5.2 임의적 오차의 발생원인과 제어방법

비록 모든 구조적 오차가 시료 채취 중 또는 분석 장치의 내부에서 제거되었다 하더라도, 반복분석에 의한 결과는 반드시 동일하게 나타나지는 않는다. 그러한 차이는 임의적 오차에 의해서 발생된다. 환경시료는 그 자체로 매우 다양한 변이성을 가진다. 그러므로 통계적인 방법으로 정밀성의 크기를 정량할 수 있다. 측정 결과들의 일치-불일치의 평가는 조절된 조건 하에서 반복적으로 주어진 시료를 분석 함으로써 확인된다. 이렇게 반복 분석된 결과에서의 표준편차는 임의변동에 대한 정보를 제공해 준다.

5.2.1 임의적 오차의 평가방법

환경시료의 농도자료가 정규분포를 따르지 않거나 분석결과가 정상이 아니라면 곡선은 기울어지거나 검출대상 피크가 하나 이상 나타날 수 있다. 이러한 경우 산술평균은 오도될 것이며, 주어진 편차 범위 내에서 신뢰할 수 없는 결과가 산출될 것이다. N개 측정치의 최대 값과 최소 값의 차이는 표준편차와 밀접하게 관계되어 있다. 시료를 반복적으로 분석함으로써 잘못 사용한 분석방법, 시료 채취 시 유입된 심각한 오차, 표준화 및 교정의 부정확성, 개인의 실수 유무 등을 검출하는 것이 가능하다. 그러나 오차가 시료 채취 중에 발생했는가 아니면, 분석 중에 발생했는가에 대한 답은 두 개가 아닌 3개 이상의 동일한 시료를 분석했을 때만 파악할 수 있게 된다.

5.2.2 임의적 오차의 제어방법

임의적 오차의 정도를 평가함에 있어서 실험실간의 협조연구(collaborative studies or "Round Robins")에 참여하는 것은 대상실험실의 운영 상태를 평가하는데 큰 도움이 될 수 있다. 중복 채취된 시료에 대한 반복 분석은 실험실내 혹은 실험실간의 정밀성을 제어하거나 결정하는데 결정적인 도움을 줄 수 있다(백성욱, 1998). 이 때 일반적으로 재현성을 평가하기 위해서는 전체 시료 수의 약 20%(최소 20개 정도)는 분석되어야 하며 장기간의 정확도 관리를 위해

가능하다면 표준물질을 주기적으로 분석하여야 한다(USEPA, 1997) 요약하면, 다자간 상호 비교분석은 결과자료의 타당성 확인 뿐만 아니라, 한 실험실에서 적용하고 있는 분석방법이나 절차들을 평가하는데 아주 유용한 수단으로 활용될 수 있다.

5.3 실험실간 QC/QA 수행계획

앞서 언급한 바와 같이, 실험실간 연구(interlaboratory comparison study)에 참여하는 것은 구조적 오차를 추적하는데 아주 유용한 방법이다. 여러 실험실이 실험실간 연구에 참여하면, 각 실험실은 흔히 그 실험실의 운영상태 뿐만 아니라 실험실간의 서로 다른 시료 전처리 과정이나 분리기술, 최종 시료의 정성, 정량 방법들에 대한 정보를 교환할 수 있다. 만약 실험실간 연구 결과가 잘 일치하고 통계적으로도 이상이 없을 경우, 합동으로 얻은 분석 결과치가 참 값에 가장 잘 부합하는 것으로 간주할 수 있다. 따라서 대부분의 실험실간 비교연구는 다음과 같은 목적을 두고 수행한다.

- 분석방법의 오류추적 및 분석방법의 성능 확인 혹은 새로운 방법의 유용성을 평가
- 한 실험실이나 아니면 실험실 어느 한 부분에 대한 quality 측정
- 상호간 습득과정(learning process)을 통하여 각 실험실의 quality 향상
- 참조물질(reference material)의 구성성분을 확인

5.3.1 정밀성 향상을 위한 실험실간 QC계획

내부표준물질의 사용, 회수율 점검, 일상적인 결과의 통계적 평가와 더불어 표준 참조물질을 이용하여 정밀성과 정확성을 허용범위 내에서 검증하는 작업도 대단히 중요한 의미를 지닌다. 이를 위해 1차적으로 실험기구들은 직접 교정하거나 표준기관의 검증된 자료와 비교함으로써 교정을 받아야 한다. 시약은 ACS의 기준을 상회해야 하며 교정용 표준물질은 AR등급 혹은 그 이상 수준(HPLC 혹은 Pesticide 등급)의 시약을 사용하여야 한다. 그리고 각 기기의 감도가 주기적으로 점검, 조절되어야 한다. 분석절차에서 구해진 표준편차가 적정한 허용수준에 도달하기 전까지는 각 batch 실험에서 최소한 2개 이상 시료의 반복측정이 행해져야 한다. 이후에도 분석과 관련된 각 장치가 이러한 허용기준 내에서 지속적으로 작동

되도록 하기 위해서는 정기적으로 점검, 확인되어야 한다. 이 때 정도관리 차트를 이용하면 매우 편리할 수 있다.

5.3.2 정확도 향상을 위한 실험실간 QC/QA계획

표준참조물질 (SRM) 혹은 검증된 참조시료 (CRM)는 어떤 절차의 정확성을 확증하기 위하여 주기적으로 사용되어야 한다. 결국 일정 수준의 정확성을 달성하고 계속 유지하기 위해서는, 오차의 주요 발생원인을 제거하는데 필요한 비용부담이 최저수준에 이르면서도 분석의 목적이 달성되도록 하여야 한다. 이러한 측면에서 효율적으로 잘 계획된 QC/QA의 중요성은 더욱 부각된다.

5.3.3 표준참조물질에 대한 실험실간 비교평가

실험실간 정도비교 연구에 참여는 이런 목적의 서비스를 제공하는 분석능력이 검증된 공인 연구소와 제휴하거나 혹은 분석상의 정도를 향상시키기 위하여 시도하는 일단의 개별 실험실들에 의한 자발적인 프로그램에 참여하는 방법 등을 통하여 추진할 수 있다. 각 실험실의 운영능력 뿐만 아니라 실험실의 분석방법을 평가하는 것은 실험실간의 정도비교에 사용될 자료에 적용할 전문 통계기법을 이용하여 실시된다. 그런 프로그램이 없을 경우에는 조사자 혹은 실험실 책임자가 유사한 연구활동을 하는 동료와 분석시료나 분석기술 혹은 표준물질을 상호 교환하여 실험실의 정도를 평가하는 것이 중요하다. 이런 단계를 거침으로서 실험실의 수준을 향상시킬 수 있는 초석을 다지는 기회로 활용하는 것도 가능하다.

6. 맺 음 말

어떤 연구대상 오염물질에 대한 정확한 환경분석을 수행하는 것은 그 시료에서 저 농도의 분석대상 물질을 감지하는 것만으로 끝나는 일이 아니다. 성공적인 환경 미량성분분석을 위한 선결과제를 요약하면 아래와 같다.

- 감도가 우수하고, 선택적이며 타당성이 확보된 분석방법의 개발
- 시료의 채취과정과 분석과정을 상세히 규정하고 있는 실험계획의 수립
- 최종 분석결과의 신뢰성을 입증할 수 있는

QC/QA평가의 수행

위의 과제들을 해결하기 위하여 다양한 노력을 필요로 한다. 결국 포괄적이고 조직적인 접근법의 필요성을 인식하지 못하거나 신뢰성 있는 측정결과를 제공하기 위해 필요한 노력의 가치를 인식하지 못하는 한, 정확한 환경분석결과를 제공할 수는 없게 된다. 따라서 가장 중요한 사안은 측정과정이 정상인가를 알아보는 타당성 확인과정이라고 할 수 있다. 결국 환경 미량성분 분석에서는 이러한 점들을 잘 이해하는 경험있고 숙련된 분석화학자의 확보가 최우선과제라고 사료된다.

사 사

본 연구의 일부는 한국표준과학연구원의 98년도 기관고유사업 위탁연구개발과제인 “대기측정분석의 정확도관리의 문제점 조사연구”의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- 김만구(1998) 휘발성유기화합물의 측정기술에 관한 한국대기보전학회 측정분과회 기술강습회, 한국대기보전학회, 36-48.
- 백성옥(1998) 휘발성유기화합물의 측정기술에 관한 한국대기보전학회 측정분과회 기술강습회, 한국대기보전학회, 58-68.
- 백성옥(2000) 환경분석을 위한 대기환경 시험법, 김기현 외 30인 공저, 동화기술, 1-14 p.
- 허귀석(1998) 휘발성유기화합물의 측정기술에 관한 한국대기보전학회 측정분과회 기술강습회 자료집, 한국대기보전학회, 24-35.
- ACS Committee on Environmental Improvement (1980) Anal. Chem., 52, 2242-2249.
- Fogg, T.R. and J. Sleeley (1984) American Laboratory, 12, 36-39.
- Skoog, D.A., D.M. West, and F.J. Holler (1992) Fundamentals of Analytical Chemistry. Saunders College Publ., NY, USA.
- Taylor, K.J. (1987) Quality Assurance of Chemical Measurement. Lewis Pub.
- USATHAMA (1990) U.S. Army Toxic and Hazardous Materials Agency; QA Program.

- USEPA (1994) EPA Requirements for Quality Assurance Project Plans for Environmental Data Operations. USEPA Quality Assurance Division, EPA QA/R-5.
- USEPA (1995) Guidance for the Preparation of Standard Operating procedures (SOPs) for Quality Related Documents. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-96/027.
- USEPA (1996a) EPA Guidance for Quality Assurance Project Plans. USEPA Quality Assurance Division, EPA QA/G-5.
- USEPA (1996b) List of Designated Reference and Equivalent Methods, Office of Research and Development, Research Triangle Park, N.C.
- USEPA (1997) Compendium Method TO-17, 2nd ed., EPA/625/R-96/010b.
- USEPA (1998) Guidance for Data Quality Assessment. USEPA Office of Research and Development, EPA/600/R-96/084.
- Wapole, R.E. and R.H. Myers (1993) Probability and Statistics for Engineers and Scientists (5th Ed), Prentice Hall, New Jersey, USA.